

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 2001-560270

DERWENT-WEEK: 200201

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Metal polishing liquid contains metal oxidizing agent, metal oxide solubilizing agent, protective film forming agent, water and water soluble polymer, reducing polishing rate of wiring metal barrier layer

PRIORITY-DATA: 1999JP-0322450 (November 12, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	
LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2001144046 A	008	May 25, 2001
		H01L 021/304
		N/A

INT-CL (IPC): H01L021/304

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001144046A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A metal polishing liquid contains a metal oxidizing agent, a metal oxide solubilizing agent, a protective film forming agent, water and a water soluble polymer which has the effect of reducing the polishing rate of the wiring metal barrier layer.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a polishing method.

USE - Used in the wiring of a semiconductor device.

ADVANTAGE - High in-plane uniformity and high flattening  
are achieved.

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/0

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-144046

(P2001-144046A)

(43)公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51)Int.Cl'  
H 01 L 21/304

識別記号  
6 2 2

F I  
H 01 L 21/304

コード(参考)  
6 2 2 C  
6 2 2 D  
6 2 2 X

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-322450

(22)出願日 平成11年11月12日 (1999.11.12)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 倉田 翔

茨城県つくば市和合48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72)発明者 上方 康雄

茨城県つくば市和合48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(74)代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁

(54)【発明の名称】 金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法

(57)【要約】

【課題】 下地のバリア層及び絶縁膜層との高い研磨速度比を発現し、高い面内均一性及び高平坦化を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供する。

【解決手段】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水を含有する研磨液であり、水溶性ポリマがバリア層の研磨速度を低下させる効果を有する金属用研磨液を使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水及び配線金属バリア層の研磨速度を低下させる効果を有する水溶性ポリマを含有する金属用研磨液。

【請求項2】 水溶性ポリマの重量平均分子量が500～50,000の少なくとも1種以上を用いる請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項3】 水溶性ポリマが、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル及びその塩から選ばれた少なくとも1種である請求項1またはH請求項2に記載の金属用研磨液。

【請求項4】 金属の酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれる少なくとも1種である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項5】 酸化金属溶解剤が、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸から選ばれる少なくとも1種である請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項6】 保護膜形成剤が、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項7】 金属用研磨液に、砥粒を添加した請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項8】 砥粒が、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニアより選ばれた少なくとも1種である請求項7に記載の金属用研磨液。

【請求項9】 砥粒が、平均粒径100nm以下のコロイダルシリカまたはコロイダルアルミナである請求項8に記載の金属用研磨液。

【請求項10】 研磨される金属膜が、銅、銅合金及びそれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1ないし請求項9のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項11】 研磨される金属のバリア層が、窒化チタン、窒化タンタル、その他の金属窒化物、タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物である請求項1ないし請求項10のいずれかに記載の金属用研磨液。

【請求項12】 銅、銅合金及びそれらの酸化物、と金属窒化膜の研磨速度比(Cu/M<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:Mは金属、Nは窒素、x、yは、それぞれの組成比を示す)が10以上であり、銅、銅合金及びそれらの酸化物、と二酸化シリコン膜の研磨速度比(Cu/SiO<sub>2</sub>)が50以上である請求項1に記載の金属用研磨液。

【請求項13】 研磨定盤の研磨布上に請求項1ないし請求項12のいずれかに記載の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に半導体デバイスの配線工程における金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路(LSI)の高集成化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨(CMP)法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属アラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号に開示されている。

【0003】また、最近はLSIを高性能化するため、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシング法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

【0004】金属のCMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤(プラテン)上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力(研磨圧力或いは研磨荷重)を加えながら研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

【0005】CMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌(Journal of Electrochemical Society)の第138巻11号(1991年発行)の3460～3464頁に開示されている。

【0006】CMPによる研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであると解釈できる。但し、凹部の金属膜表面の酸化層も溶解(エッティング)されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッティングが進行し

てしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。酸化金属溶解剤と保護膜形成剤の効果のバランスを取ることが重要であり、回部の金属膜表面の酸化層はあまりエッティングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良く溶解されCMPによる研磨速度が大きいことが望ましい。  
【0007】このように酸化金属溶解剤と保護膜形成剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMP速度(CMPによる研磨速度)が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷(ダメージ)も低減される効果が得られる。

【0008】しかしながら、従来の固体砥粒を含む金属用研磨液を用いてCMPによる埋め込み配線形成を行う場合には、(1)埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方に腐食されて皿の様に窪む現象(ディッシング)の発生、配線密度の高い部分で絶縁膜も研磨されて金属配線の厚みが薄くなる現象(エロージョン或いはシニング)の発生、(2)固体砥粒に由来する研磨傷(スクレッチ)の発生、(3)研磨後の基体表面に残留する固体砥粒を除去するための洗浄プロセスが複雑であること、(4)固体砥粒そのものの原価や廃液処理に起因するコストアップ、等の問題が生じる。

【0009】ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及びBTA(ベンゾトリアゾール)を含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は例えば特開平8-83780号公報に記載されている。

【0010】銅または銅合金のダマシン配線形成やタンゲステン等のアラグ配線形成等の金属埋め込み形成においては、埋め込み部分以外に形成される層間絶縁膜である二酸化シリコン膜の研磨速度も大きい場合には、層間絶縁膜ごと配線の厚みが薄くなるシニングが発生する。その結果、配線抵抗の増加やパターン密度等により抵抗のばらつきが生じるために、研磨される金属膜に対して二酸化シリコン膜の研磨速度が十分小さい特性が要求される。そこで、酸の解離により生ずる陰イオンにより二酸化シリコンの研磨速度を抑制することにより、研磨液のpHをpKa-0.5よりも大きくする方法が提唱されている。この技術は、例えば特許第2819196号公報に記載されている。

【0011】一方、配線の銅或いは銅合金等の下層には、層間絶縁膜中への銅拡散防止のためにバリア層として、タンタルやタンタル合金及び窒化タンタルやその他のタンタル化合物等が形成される。したがって、銅或いは銅合金を埋め込む配線部分以外では、露出したバリア層をCMPにより取り除く必要がある。しかし、これらのバリア層導体膜は、銅或いは銅合金に比べ硬度が高いために、銅または銅合金用の研磨材料の組み合わせでは十分なCMP速度が得られない場合が多い。そのような

研磨液で、バリア層も連続して研磨しようとすると、銅或いは銅合金部のディッシングが発生してしまう。そこで、銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層導体を研磨する第2工程からなる2段研磨方法が検討されている。

10 【0012】銅或いは銅合金を研磨する第1工程と、バリア層を研磨する第2工程からなる2段研磨方法では、被研磨膜の硬度や化学的性質が異なり、また銅或いは銅合金の研磨速度を変える必要があるために、研磨液のpH、砥粒及び添加剤等の組成物について、かなり異なる性質のものが検討されている。

### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】ディッシングやシニングの少ない良好な電気特性を有する埋め込み配線を形成するためには、第1工程において銅合金等金属の研磨速度をエッティング速度に対し十分に大きくする必要がある。そのため、固体砥粒を含有した機械的研磨作用の大きい研磨液が用いられているが、機械的研磨作用の大きい研磨液では、配線金属だけでなくバリア層及びその下の絶縁膜も研磨される。その結果、ディッシング及びエロージョンが発生し、配線抵抗値が増加するという問題があった。このような特性を有する研磨液を使用する場合、金属とバリア層を連続して1つの研磨液で研磨する

20 1段研磨も可能ではあるが、配線抵抗のばらつきを許容範囲内に抑えるだけの面内均一性を実現することは非常に難しい。2段研磨用の1段目研磨液としては、銅合金等の金属層とバリア層の研磨速度比(金属/バリア層)、及び金属層と絶縁膜層の研磨速度比(金属/絶縁膜層)が十分大きいことによりバリア層もしくはその下の絶縁膜で研磨が停止するような特性を有し、かつ銅合金等の金属層のエッティング速度に対しCMP速度が十分大きい金属用研磨液が望まれていた。本発明は、下地のバリア層及び絶縁膜層との高い研磨速度比を発現し、高い面内均一性及び高平坦化を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供するものである。

### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の金属研磨液は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水及び配線金属バリア層の研磨速度を低下させる効果を有する水溶性ポリマを含有する。本発明の金属用研磨液は、水溶性ポリマの重量平均分子量が500~50,000の少なくとも1種以上を用いてもよい。本発明で使用する水溶性ポリマとしては、多糖類、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル及びその塩から選ばれる少なくとも1種が好ましい。本発明で使用する金属の酸化剤としては、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも1種が好ましい。本発明で使用する酸化金属溶解剤としては、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸

から選ばれる少なくとも1種が好ましい。本発明で使用する保護膜形成剤は、金属表面に保護膜を形成するもので、保護膜形成剤としては、含窒素化合物及びその塩、メルカプタン、グルコース及びセルロースから選ばれた少なくとも1種が好ましい。本発明の金属用研磨液は、砥粒を含有しても良い。砥粒は、シリカ、アルミナ、セリヤ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニアより選ばれた少なくとも1種であることがこのましく、平均粒径100nm以下のコロイダルシリカまたはコロイダルアルミニナであることがより好ましい。本発明の金属用研磨液を用いて銅、銅合金及びそれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種の金属層を含む積層膜からなる金属膜を研磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去することができる。本発明の金属用研磨液を用いて、研磨される金属のバリア層が、窒化チタン、窒化タンタル、その他の金属窒化物、タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物から選ばれた少なくとも1種の金属バリア層を含む積層膜からなる金属膜を研磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去することができる。本発明の金属用研磨液は、銅、銅合金及びそれらの酸化物、と金属窒化膜の研磨速度比 ( $Cu/M_xN_y$  : Mは金属、Nは窒素、x、yは、それぞれの組成比を示す) ) が10以上であり、銅、銅合金及びそれらの酸化物、と二酸化シリコン膜の研磨速度比 ( $Cu/SiO_2$ ) が50以上であると好ましい。本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨布等と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨することができる。

【0015】本発明では保護膜形成剤と水溶性ポリマーを組み合わせることにより、銅合金等の金属層とバリア層の高研磨速度比(金属/バリア層)、及び金属層と絶縁膜層の高研磨速度比(金属/絶縁膜層)特性を有し、かつエッチング速度に対しCMP速度が十分大きい効果を発現する金属用研磨液を提供することができる。保護膜形成剤は銅とキレート錯体を生じやすいもの、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、ベンゾトリアゾール等を用いる。これらの金属表面保護膜形成効果は極めて強く、例えば金属用研磨液中に0.5重量%以上を含ませると銅合金膜はエッチングはおろかCMPすらされなくなる。

【0016】これに対して本発明者らは、保護膜形成剤と水溶性ポリマーを併用することにより、銅合金等の金属層の十分に低いエッチング速度を維持したまま高いCMP速度が得られることを見出した。しかも水溶性ポリマーを選択することにより、バリア層、特に窒化チタン等の金属窒化物の研磨速度が顕著に低下することを見出した。これにより配線金属膜とバリア層の研磨速度比(金属膜/バリア層)が大きくなり、埋め込み配線形成のための第1工程研磨である配線金属の研磨において、バリ

ア層が研磨のストッパーとなり、研磨の時間管理が容易になるだけでなく面内均一性も向上する。

【0017】一方、本発明の金属用研磨液では、研磨布(パッド)との摩擦による削り取り効果により、固体砥粒を含ませなくとも実用的なCMP速度での研磨が可能になることを見出した。絶縁膜層の研磨は、研磨布による摩擦ではほとんど進行しないことから、金属層と絶縁膜層の高い研磨速度比が得られるが、水溶性ポリマーを選定することにより、金属層とバリア層の研磨速度比が更に向上する。本発明の金属用研磨液は、砥粒を含有しても良く、その場合にはバリア層及び絶縁膜層の研磨速度も増加するために、バリア層の研磨速度を低下させるような特性を発現する水溶性ポリマーの効果がより重要になる。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】本発明においては、表面に凹部を有する基体上に銅、銅合金(銅/クロム等)を含む金属膜を形成・充填する。この基体を本発明による金属用研磨液を用いてCMPすると、基体の凸部の金属膜が選択的にCMPされて、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られる。本発明の金属用研磨液では、バリア層の研磨速度を低下させる水溶性ポリマーを含有することにより、バリア層をストッパーとして第1工程の配線金属の研磨を行うことができ、面内均一性の良好な状態で第2工程のバリア層の研磨に進行することができる。実質的に固体砥粒を含まなくとも良いが、砥粒を含有する場合に、その効果が顕著である。水溶性ポリマーは、重量平均分子量が500~50,000の少なくとも1種以上を用いることが好ましく、2,000~20,000であることがより好ましい。重量平均分子量が500未満では、銅合金の研磨速度の低下で問題になり、50,000を超えると、バリア層の研磨速度の低減効果及び銅のエッチング抑制効果が不十分である。

【0019】水溶性ポリマーとしては、以下の群から選ばれたものが好適である。アルギン酸、ベクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン及びアルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシンナトリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びそのエステル、塩等が挙げられる。但し、適用する基板が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚

染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基板がガラス基板等である場合はその限りではない。その中でもベクチン酸、寒天、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸及びポリアクリル酸のアンモニウム塩が好ましい。

【0020】金属の酸化剤としては、過酸化水素 ( $H_2O_2$ )、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないので、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0021】酸化金属溶解剤は、水溶性のものが望ましい。以下の群から選ばれたものの水溶液が適している。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3, 3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルベンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリソ酸、マレイン酸、フタル酸、リノ酸、酒石酸、クエン酸等、及びそれらの有機酸のアンモニウム塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等、クロム酸等又はそれらの混合物等が挙げられる。これらの中ではギ酸、マロン酸、リノ酸、酒石酸、クエン酸が銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物から選ばれた少なくとも1種の金属層を含む積層膜に対して好適である。これらは後述の第1及び第2の保護膜形成剤とのバランスが得やすい点で好ましい。特に、リノ酸、酒石酸、クエン酸については実用的なCMP速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

【0022】保護膜形成剤は、以下の群から選ばれたものが好適である。アンモニア；ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピレンジアミン等のアルキルアミンや、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム及びキトサン等のアミン；グリシン、L-アラニン、 $\beta$ -アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3, 5-ジヨード-L-チロシン、 $\beta$ -(3, 4-ジヒドロキシ

フェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、L-システイン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-シスチン、L-システィン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-システィン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、 $\delta$ -ヒドロキシ-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリiptファン、アクトノマイシンC1、アバミン、アンギオテンシンI、アンギオテンシンII及びアンチバイン等のアミノ酸；ジチゾン、クプロイン(2, 2'-ビキノリン)、ネオクプロイン(2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン)、バソクプロイン(2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン)及びキュペラゾン(ビスシクロヘキサンオキサリルヒドロゾン)等のイミン；ベンズイミダゾール-2-チオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオブチル酸、2-メルカトベンゾチアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2, 3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-メトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-ブトキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、4-オクチルオキシカルボニル-1H-ベンゾトリアゾール、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、N-(1, 2, 3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル)-N-(1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル)-2-エチルヘキシルアミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等のアゾール；ノニルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、トリアジンチオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール等のメルカプタン；及びグルコース、セルロース等の糖類が挙げられる。その中でもキトサン、エチレンジアミンテトラ酢酸、L-トリiptファン、キュペラゾン、トリアジンジチオール、ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾールブチルエステル、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾールが高いCMP速度と低いエッチング速度を両立する上で好ましい。

【0023】金属の酸化剤成分の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して、0.003~0.7mol

9

とすることが好ましく、0.03~0.5molとすることがより好ましく、0.2~0.3molとすることが特に好ましい。この配合量が、0.003mol未満では、金属の酸化が不十分でCMP速度が低く、0.7molを超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0024】本発明における酸化金属溶解剤成分の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して0.00001~0.005molとすることが好ましく、0.0005~0.0025molとすることがより好ましく、0.0005~0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0025】保護膜形成剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して0.0001~0.05molとすることが好ましく0.0003~0.005molとすることがより好ましく、0.0005~0.0035molとすることが特に好ましい。この配合量が0.001mol未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、0.05molを超えるとCMP速度が低くなってしまう傾向がある。

【0026】水溶性ポリマの配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して0.001~0.3重量%とすることが好ましく0.003~0.1重量%とすることがより好ましく0.01~0.03重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量%未満では、バリア層の研磨速度が低下しない傾向があり、エッチング抑制においても保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向がある。0.3重量%を超えると銅合金及びバリア層のCMP速度が低下してしまう傾向がある。

【0027】本発明を適用する金属膜としては、銅、銅合金及び銅又は銅合金の酸化物（以下銅合金という）から選ばれた少なくとも1種を含む積層膜である。

【0028】本発明を適用する金属膜としては、窒化チタン、窒化タンタル、その他の金属窒化物、タンタル、タンタル合金、その他のタンタル化合物から選ばれた少なくとも1種の金属バリア層を含む積層膜である。窒化チタン等の金属窒化物について、その効果が顕著である。

【0029】本発明の金属用研磨液は、銅（銅合金を含む）と金属窒化膜の研磨速度比（Cu/MxNy）が1.0以上であり、銅（銅合金を含む）と二酸化シリコン膜の研磨速度比（Cu/SiO<sub>2</sub>）が5.0以上である。

【0030】本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に前記の金属用研磨液を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨する研磨方法である。研磨する装置としては、半導体基板を保持するホ

10

ルダと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200 rpm以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する半導体基板の研磨布への押し付け圧力が9.8~98 KPa (100~1000 gf/cm<sup>2</sup>) であることが好ましく、CMP速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、9.8~49 KPa (100~500 gf/cm<sup>2</sup>) であることがより好ましい。研磨している間、研磨布には金属用研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。研磨終了後の半導体基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

【0031】本発明は、バリア層の研磨速度を低下させる水溶性ポリマを含有することにより、金属とそのバリア層の研磨速度比（金属/バリア層）が1.0以上で、金属と絶縁膜層（金属/絶縁膜層）の研磨速度比が5.0以上という高い研磨速度比が得られる金属用研磨液を提供することができる。2段研磨プロセスの銅合金等の第1工程研磨において、バリア層や絶縁膜層がストップーになることにより、研磨時間管理も容易に面内均一性に優れた研磨を実現することができる。その結果、シングル等による配線厚みの減少による電気特性のばらつきを低減することが可能である。この現象は、水溶性ポリマがバリア層表面に選択的に吸着して、バリア層の研磨を阻害することにより発現すると考えられる。特に、バリア層が窒化チタン等の金属窒化物の場合に、膜の表面電位の作用で水溶性ポリマが吸着しやすいために効果が顕著である。水溶性ポリマがイオン性直鎖状の構造の場合は、分子量により添加される分子数が変化するために、同じ重量濃度では低分子量のものの効果が大きい傾向がある。

### 【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

（金属用研磨液の作製）酸化金属溶解剤としてDL-リノゴ酸（試薬特級）0.15重量部に水68.6重量部（水溶性ポリマを添加しない場合には68.65重量部）を加えて溶解し、これに保護膜形成剤としてベンゾトリアゾール0.2重量部と水溶性ポリマ0.05重量部（固体分量）及びテトラエトキシシランのアンモニア水溶液中での加水分解により作製した平均粒径50 nmのコロイダルシリカ1.0重量部を加えた。最後に金属の酸化剤として過酸化水素水（試薬特級、30重量%水

## 11

溶液) 30.0重量部を加えて得られたものを金属用研磨液とした。

【0033】実施例1～3及び比較例1～2では、表1に記した各種保護膜形成剤を用い、上記の金属用研磨液を用いて、下記の研磨条件でCMPした。

## (研磨条件)

基板：厚さ100nmの窒化チタン膜を形成したシリコン基板

厚さ100nmの窒化タンタル膜を形成したシリコン基板

厚さ1μmの二酸化シリコン膜を形成したシリコン基板  
厚さ1μmの銅膜を形成したシリコン基板

配線溝深さ0.5μm/バリア層：窒化チタン50nm  
/銅膜厚1.0μmのパターン付き基板

研磨パッド：(IC1000(ロデール社製))

独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂

研磨圧力：20.6KPa(210g/cm<sup>2</sup>)

基体と研磨定盤との相対速度：36m/min(研磨品の評価)

CMP速度：各膜のCMP前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッチング速度：攪拌した研磨液(25℃、100rpm)への浸漬前後の銅膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

\*ディッシング量：二酸化シリコン中に深さ0.5μmの溝を形成して、公知のスパッタ法によってバリア層として厚さ50nmの窒化チタン膜を形成し、同様にスパッタ法により銅膜を1.0μm形成して公知の熱処理によって埋め込んだパターン付き基板を基体として用いて研磨を行い、触針式段差計で配線金属部幅100μm、絶縁部幅100μmが交互に並んだストライプ状パターン部の表面形状から、絶縁部に対する配線金属部の膜減り量を求めた。

10 シニング量：上記ディッシング量評価用基体に形成された配線金属部幅45μm、絶縁部幅5μmが交互に並んだ総幅2.5mmのストライプ状パターン部の表面形状を触針式段差計により測定し、ストライプ状パターン周辺の絶縁膜フィールド部に対するパターン中央付近の絶縁部の膜減り量を求めた。上記ディッシング及びシニング評価の際の研磨時間は、銅膜ブランケットウエハの研磨速度から、1.0μmの銅膜を除去する所要時間を算出し、その1.5倍の時間を設定した。  
実施例1～3及び比較例1～2における、CMP速度(研磨速度比)及びエッチング速度の評価結果を表1に示した。また、ディッシング量及びシニング量を表2に示した。

## 【0034】

\* 【表1】

例No.	水溶性ポリマ		CMP研磨速度 (nm/min)				研磨速度比		Cu ディ シング速 度 (nm/ min)	
	ポリマー種	分子量	Cu	TiN	TaN	SiO <sub>2</sub>	Cu/TiN	Cu/TaN	Cu/SiO <sub>2</sub>	
実施例1	ポリアクリル酸アンモニウム	6,000	160	3	12	1.1	53	145	1.0	
実施例2	ポリアクリル酸アンモニウム	25,000	240	20	.18	1.3	12	240	1.9	
実施例3	ポリメタクリ酸アンモニウム	10,000	190	19	20	1.5	10	127	1.5	
比較例1	なし	—	160	41	35	1.2	3.9	133	5.0	
比較例2	ポリビニルビロジン	30,000	150	43	34	0.8	3.5	188	2.5	

## 【0035】

※ ※ 【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
ディッシング量(nm)	60	80	70	150	100
シニング量(nm)	40	60	60	120	110

【0036】比較例1のように水溶性ポリマを使用しない場合には、エッチング速度が高くなり、バリア層の研磨速度が大きい。その結果、銅とバリア層の十分な研磨速度比も得られないために、ディッシング量及びシニン

★速度が大きい。その結果、銅とバリア層の十分な研磨速度比も得られないために、ディッシング量及びシニン

13

グ量が大きくなる。また、比較例2のように、バリア層研磨速度の低減効果のない水溶性ポリマを使用した場合、特にシニング量が大きくなる傾向がある。一方、実施例1～3に示したように、バリア層研磨速度の低減効果があり、かつ銅のエッティング抑制効果のある水溶性ポリマを使用した場合には、銅とバリア層の研磨速度比及び銅と絶縁層膜（二酸化シリコン膜）の研磨速度比が十分大きい特性により、良好なディッシング及びシニング

14

特性が得られる。

## 【0037】

【発明の効果】本発明の金属用研磨液は、下地のバリア層及び絶縁層との高い研磨速度比を発現し、高い面内均一性及び高平坦化を可能とし、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属研磨液及びそれを用いた研磨方法を提供するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 内田 剛

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72)発明者 寺崎 裕樹

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内

(72)発明者 五十嵐 明子

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式  
会社総合研究所内